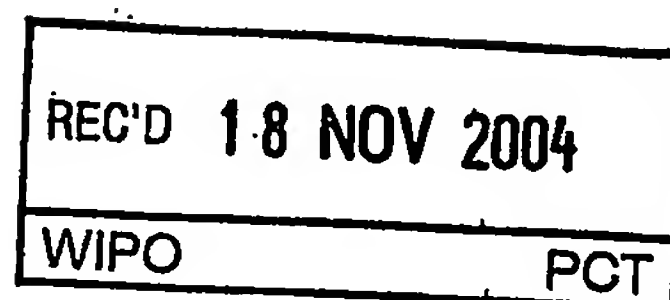


24.9.2004

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2003年 9月26日

出願番号
Application Number: 特願2003-334899
[ST. 10/C]: [JP 2003-334899]

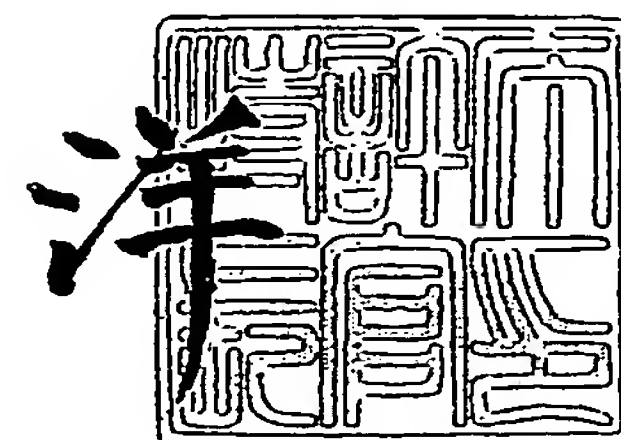
出願人
Applicant(s): 東芝マテリアル株式会社
株式会社東芝

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年11月 4日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川



【書類名】 特許願
【整理番号】 DTY03-015
【提出日】 平成15年 9月26日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C23C 14/34
【発明者】
 【住所又は居所】 神奈川県横浜市磯子区新杉田町 8 番地 株式会社東芝 横浜事業
 所内
 【氏名】 渡邊 光一
【発明者】
 【住所又は居所】 神奈川県横浜市磯子区新杉田町 8 番地 株式会社東芝 横浜事業
 所内
 【氏名】 鈴木 幸伸
【発明者】
 【住所又は居所】 神奈川県横浜市磯子区新杉田町 8 番地 株式会社東芝 横浜事業
 所内
 【氏名】 石上 隆
【特許出願人】
 【識別番号】 000003078
 【氏名又は名称】 株式会社東芝
【代理人】
 【識別番号】 100077849
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 須山 佐一
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 014395
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

Si から実質的になるスパッタリングターゲットであって、
前記ターゲットのスパッタ面の結晶面方位を X 線回折法で測定した際の Si の (111) 面のピーク強度 ($I_{(111)}$) と (220) 面のピーク強度 ($I_{(220)}$) の比率 ($I_{(111)} / I_{(220)}$) が 1.8 ± 0.3 の範囲であることを特徴とするスパッタリングターゲット。

【請求項 2】

請求項 1 記載のスパッタリングターゲットにおいて、
相対密度が 70～95% の範囲の Si 焼結材を具備することを特徴とするスパッタリングターゲット。

【請求項 3】

請求項 1 または請求項 2 記載のスパッタリングターゲットにおいて、
前記ターゲットはビッカース硬さで Hv300～800 の範囲の硬度を有することを特徴とするスパッタリングターゲット。

【請求項 4】

Si から実質的になるスパッタリングターゲットであって、
前記ターゲットはビッカース硬さで Hv300～800 の範囲の硬度を有することを特徴とするスパッタリングターゲット。

【請求項 5】

請求項 4 記載のスパッタリングターゲットにおいて、
ターゲット全体としての前記ビッカース硬さのバラツキが 30% 以内であることを特徴とするスパッタリングターゲット。

【請求項 6】

請求項 4 または請求項 5 記載のスパッタリングターゲットにおいて、
相対密度が 70～95% の範囲の Si 焼結材を具備することを特徴とするスパッタリングターゲット。

【請求項 7】

請求項 1 ないし請求項 6 のいずれか 1 項記載のスパッタリングターゲットにおいて、
酸化膜形成用ターゲットであることを特徴とするスパッタリングターゲット。

【請求項 8】

請求項 1 ないし請求項 7 のいずれか 1 項記載のスパッタリングターゲットにおいて、
光学薄膜の形成用ターゲットとして用いられることを特徴とするスパッタリングターゲット。

【請求項 9】

請求項 1 ないし請求項 6 のいずれか 1 項記載のスパッタリングターゲットを用いて、酸素を含む雰囲気中でスパッタ成膜して Si 酸化膜を形成する工程を具備することを特徴とする Si 酸化膜の製造方法。

【請求項 10】

請求項 9 記載の Si 酸化膜の製造方法において、
前記 Si 酸化膜は光学薄膜であることを特徴とする Si 酸化膜の製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】スパッタリングターゲットとそれを用いたSi酸化膜の製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、光学薄膜用のSi酸化膜の形成等に用いられるスパッタリングターゲットとそれを用いたSi酸化膜の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

ディスプレイ装置としては陰極線管（CRT）を使用した装置が広く使用されてきたが、CRTはある程度以上の設置スペースが必要とされることから、軽量・薄型のディスプレイ装置として液晶表示装置が急速に普及している。液晶表示装置は携帯電話やPDA等の表示部、パソコン用モニタ、家庭用テレビを始めとする各種家電製品等に使用されている。また、自発光タイプのディスプレイ装置としては、プラズマディスプレイパネル（PDP）が実用化されている。さらに、電界放出型冷陰極等の電子放出素子を用いた表示装置、いわゆる電界放出型表示装置（FED）の実用化も進められている。

【0003】

上述したような各種のディスプレイ装置には、当然ながら見やすさが第一に要求される。このため、コントラストの低下要因となる背景の映り込みを防止するために、画面の表面反射を抑制する必要がある。そこで、ディスプレイ装置の表面には一般に反射防止処理が施されている。反射防止膜は高低の屈折率の異なる薄膜を光学設計により交互に積層することで、反射光を干渉させて反射率を減衰させるものである。このような反射防止膜の成膜方法としては主に蒸着法やゾル・ゲル法が採用されてきたが、最近では生産能力と膜厚の制御性の観点からスパッタリング法が採用され始めている。

【0004】

反射防止膜の構成材料には、高屈折率膜としてTa、Nb、Ti、Zr、Hf等の酸化膜が、また低屈折率膜としてSiの酸化膜が主に用いられている（例えば特許文献1～3等参照）。Si酸化膜の成膜方法としては、(1)Siターゲットを用いてArとO₂の混合ガス雰囲気中で反応性スパッタする方法、(2)Siターゲットを用いて形成したSi膜をプラズマ酸化する方法、(3)Si酸化物ターゲットを用いてスパッタ成膜する方法、等が知られており、主として(1)と(2)の成膜方法が採用されている。(1)および(2)の成膜方法においては、一般的に溶解法で作製された単結晶または多結晶のSiターゲットが用いられている。

【0005】

ところで、反射防止膜用薄膜等の光学薄膜にとっては、特に屈折率が重要となる。しかも、反射防止膜を適用するディスプレイ装置、さらには携帯電話、自動車、建築材料等の分野は大量生産が必要とされるため、同レベルの屈折率を有する薄膜を効率よくかつ安定的に形成することが求められる。ここで、薄膜の屈折率はその膜厚に強く依存するため、スパッタリング法で反射防止膜用の薄膜を形成する工程では、膜厚の安定性を高める必要がある。特に、スパッタリングターゲットのライフエンド近くまで薄膜の膜厚のバラツキを抑えることが重要になる。

【0006】

従来のSiターゲットを用いたSi酸化膜の形成工程においても、薄膜の膜厚を管理するために成膜速度の制御等が行われている。しかしながら、従来の溶解材からなるSiターゲットではライフエンドに近くなるにしたがって成膜速度が低下していく傾向があり、この成膜速度の変化等に伴って膜厚の面内分布にバラツキが生じやすいという問題がある。上記したように、薄膜の屈折率はその膜厚に強く依存するため、膜厚の面内分布にバラツキが生じていると反射防止効果の均一性が損なわれることになる。さらに、従来の溶解材からなるSiターゲットにおいては、使用頻度が低い段階、例えばSiターゲットの厚みに対するエロージョン深さが1/4に満たない段階で、Siターゲットに割れが生じやすいという問題がある。

【特許文献 1】 国際公開 W097/08359 号公報

【特許文献 2】 特開平 11-171596 号公報

【特許文献 3】 特開 2002-338354 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

上述したように、従来の Si ターゲットを用いた成膜工程においては、例えばスパッタ成膜した Si 酸化膜の膜面内における膜厚のバラツキが大きく、これが Si 酸化膜を適用した反射防止膜等の特性の低下や不均一化等の原因になっている。さらに、従来の溶解法による Si ターゲットは、使用頻度が低い段階で割れが生じやすいという問題を有している。これらは Si 酸化膜の不良発生率や成膜コストの増加要因、ひいては Si 酸化膜を具備する反射防止膜等の特性低下やコスト増加の要因となっている。

【0008】

本発明はこのような課題に対処するためになされたもので、Si 酸化膜の不良発生率や成膜コスト等を低減することを可能にしたスパッタリングターゲット、およびそのようなスパッタリングターゲットを用いた Si 酸化膜の製造方法を提供することを目的としている。より具体的には、Si ターゲットのライフエンド近くまで Si 酸化膜の膜厚のバラツキを抑制することを可能にしたスパッタリングターゲット、また成膜工程時における Si ターゲットの早期の割れ等を抑制することを可能にしたスパッタリングターゲットを提供することを目的としている。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明の第 1 のスパッタリングターゲットは、Si から実質的になるスパッタリングターゲットであって、前記ターゲットのスパッタ面の結晶面方位を X 線回折法で測定した際の Si の (111) 面のピーク強度 ($I_{(111)}$) と (220) 面のピーク強度 ($I_{(220)}$) の比率 ($I_{(111)}/I_{(220)}$) が 1.8 ± 0.3 の範囲であることを特徴としている。

【0010】

本発明の第 2 のスパッタリングターゲットは、Si から実質的になるスパッタリングターゲットであって、前記ターゲットはビッカース硬さで Hv300~800 の範囲の硬度を有することを特徴としている。

【発明の効果】

【0011】

本発明の第 1 のスパッタリングターゲットによれば、成膜した膜（例えば Si 酸化膜）の膜厚のバラツキを抑制することができる。また、本発明の第 2 のスパッタリングターゲットによれば、成膜工程時における早期の割れを抑制することができる。これらによって、Si 酸化膜等の不良発生率や成膜コストを低減することが可能となる。

【発明を実施するための形態】

【0012】

以下、本発明を実施するための形態について説明する。本発明の一実施形態によるスパッタリングターゲットは実質的に Si からなり、例えば反射防止機能、波長分離機能、波長合成機能等を有する光学薄膜もしくはその構成膜として好適な Si 酸化膜 (SiO₂ 膜等) の形成等に使用されるものである。反射防止機能を有する光学薄膜としては、高屈折率膜と低屈折率膜とを光学設計に基づいて交互に積層した多層膜が挙げられる。反射防止膜の構成膜において、Si 酸化膜は低屈折率膜として利用されるものである。

【0013】

このようなスパッタリングターゲット (Si ターゲット) において、スパッタ面は Si の結晶方位比率が以下のように制御されている。すなわち、スパッタ面の結晶面方位を X 線回折法で測定した際に、Si の (111) 面のピーク強度 ($I_{(111)}$) と (220) 面のピーク強度 ($I_{(220)}$) の比率 ($I_{(111)}/I_{(220)}$) が 1.8 ± 0.3 の範囲となるように、スパッタ面の結晶方位比率が制御されている。ここで、Si の (111) 面と (220) 面は JCPDS カードに記

載されている Si の結晶面方位の中で高いピーク強度を示す結晶面であり、例えば単結晶 Si 等は(111)配向することが一般的である。

【0014】

上した(111)面と(220)面のピーク強度比 ($I_{(111)}/I_{(220)}$) が 1.8 ± 0.3 の範囲であるということは、以下に詳述するようにスパッタ面の結晶面方位が実質的に無配向な状態（ランダムな状態）であり、このようなスパッタ面の Si の結晶方位制御（ランダム化）に基づいて、スパッタ成膜した膜（例えば Si 酸化膜）の膜面内における膜厚のバラツキを低減することが可能となる。さらに、スパッタ成膜時の成膜速度のバラツキ、さらには成膜速度に依存する膜厚のバラツキを低減することができる。

【0015】

すなわち、従来の溶解材による Si ターゲットは単結晶材のみならず、多結晶材であっても(111)面に配向していることが一般的であり、この場合の(111)面と(220)面のピーク強度比 ($I_{(111)}/I_{(220)}$) は 5.5 ± 1.2 程度となる。また、各種のスパッタリングターゲットとして焼結材を適用することも行われているが、この場合には相対密度が例えば99%以上の高密度材、すなわち溶解材に近い密度を有する焼結材を用いることが一般的である。このような高密度焼結材を Si ターゲットに適用した場合、溶解材に比べて(111)配向性が低下するものの、それでもピーク強度比 ($I_{(111)}/I_{(220)}$) は 4.5 ± 1.2 程度となる。

【0016】

上述した特定の結晶面（(111)面）に対する配向性が強い Si ターゲットを用いてスパッタ成膜を実施した場合、膜厚の面内分布にバラツキが生じやすいことが確認されている。すなわち、スパッタ粒子の放出角度は結晶面により異なるため、特定の結晶面への配向性が強い Si ターゲットを用いた場合には、スパッタ粒子が特定の飛翔角度（飛翔方向）を有することになる。従って、スパッタ成膜した膜の面内位置によって、スパッタ粒子の堆積度合いに差が生じてしまう。さらに、特定面に配向した Si ターゲットを用いて成膜を続けていくと、エロージョン部が傾斜をもって削られるため、スパッタ粒子は初期状態に比べて広範囲に飛散し、成膜速度が徐々に低下する傾向を示す。

【0017】

これらがスパッタ膜の膜面内における膜厚のバラツキ、また膜厚の経時的なバラツキの原因と考えられる。例えば、従来の溶解材からなる Si ターゲットを用いた場合の膜面内の膜厚バラツキは5%程度であり、また高密度焼結材からなる Si ターゲットを用いた場合においても膜面内の膜厚バラツキは4%程度である。このようなことから、スパッタ膜厚の面内バラツキや経時的なバラツキを低減するためには、Si ターゲットのスパッタ面を特定面に配向させないこと、つまり集合組織にしないことが重要である。これによって、スパッタ粒子の飛翔方向（飛翔角度）の特定方向への偏りが改善されると共に、スパッタ粒子の経時的な飛散角度の拡大を抑制することが可能となる。

【0018】

そこで、この実施形態のスパッタリングターゲット（Si ターゲット）は、スパッタ面の結晶方位比率を(111)面のピーク強度と(220)面のピーク強度を基準として、これらの結晶面のピーク強度比 ($I_{(111)}/I_{(220)}$) を 1.8 ± 0.3 の範囲に制御し、スパッタ面の結晶面方位を無配向状態（ランダム状態）に近付けている。ここで、Si の無配向状態を示す Si 粉末の X 線回折結果（JCPDS カードによる）において、(111)面と(220)面のピーク強度比 ($I_{(111)}/I_{(220)}$) は1.8であり、この状態に近似させることで無配向状態に近いスパッタ面を実現することができる。

【0019】

スパッタ面のピーク強度比 ($I_{(111)}/I_{(220)}$) が 1.8 ± 0.3 ($1.5 \sim 2.1$) の範囲の Si ターゲットによれば、スパッタ粒子の飛翔角度（飛翔方向）がランダムに近い状態となるため、スパッタ膜厚の面内バラツキや経時的なバラツキを低減することができる。例えば、膜面内の膜厚バラツキが1%以下のスパッタ膜（Si 酸化膜等）を実現することが可能となる。ピーク強度比 ($I_{(111)}/I_{(220)}$) が1.5未満もしくは2.1を超える場合には、ス

パッタ粒子の飛翔方向に偏りが生じたり、またスパッタ粒子の飛散角度が経時的に拡大するため、スパッタ膜厚の面内バラツキや経時的なバラツキが増加する。スパッタ面のピーク強度比 ($I_{(111)}/I_{(220)}$) は 1.8 ± 0.2 の範囲であることがより好ましく、さらに好ましくは 1.8 ± 0.1 の範囲である。

【0 0 2 0】

なお、スパッタ面のピーク強度比 ($I_{(111)}/I_{(220)}$) は、スパッタ面の X 線回折パターンから (111) 面および (220) 面のピーク強度 ($I_{(111)}$ および $I_{(220)}$) を求め、これらピーク強度の比率 ($I_{(111)}/I_{(220)}$) を示すものである。ピーク強度比 ($I_{(111)}/I_{(220)}$) は、例えばターゲットが円盤状の場合、ターゲットの中心部と、中心部を通り円周を均等に分割した4本の直線上の中心部から50%の距離の各位置 (計8箇所)、および中心部から90%の距離の各位置 (計8箇所) の合計17箇所からそれぞれ試験片を採取し、これら17個の試験片の X 線回折パターンからピーク強度比をそれぞれ求め、これらの値の平均値を示すものとする。

【0 0 2 1】

また、各試験片の X 線回折は、試験片の表面を #120 から研磨を行って #4000 で仕上げた表面に対して XRD 装置 (理学社製 RAD-B) を用いて実施するものとする。具体的な X 線回折の測定条件は、例えば X 線: Cu- $\kappa\alpha 1$ 、測定角度: $30 \sim 110^\circ$ 、管電圧: 50V、管電流: 100A、スキンスピード: $5^\circ/\text{min}$ 、スキンステップ: 0.05° 、発散スリット: 1deg 、散乱スリット: 1deg 、受光スリット: 0.15mm 、走査モード: 連続、走査軸: $2\theta/\theta$ 、オフセット: 0° 、固定角: 0° 、ゴニオメータ: 縦型ゴニオメータ2軸、とする。

【0 0 2 2】

上述したようなピーク強度比 ($I_{(111)}/I_{(220)}$) を有するスパッタ面を実現する上で、スパッタリングターゲットは相対密度が70~95%の範囲の Si 焼結材で構成することが好ましい。スパッタリングターゲットを構成する Si 焼結材を高密度化しすぎる (相対密度が95%を超える) と、高密度化する過程で特定の結晶面に配向しやすくなる。一方、Si 焼結材の相対密度が70%未満では焼結材の強度が不足し、例えばターゲット形状に加工する際に割れや欠け等が生じやすくなり、スパッタリングターゲットの製造コストの増大等を招くことになる。

【0 0 2 3】

さらに、上述したような Si 焼結材からなるスパッタリングターゲットは適度な硬度を有することから、Si ターゲットの使用頻度が低い段階での割れ等を防ぐことができる。具体的には、ビッカース硬さが Hv300~800 の範囲のスパッタリングターゲット (Si ターゲット) を実現することができ、このような硬度に基づいて、使用頻度が低い段階での Si ターゲットの割れ等を防ぐことができる。Si ターゲットのビッカース硬さが Hv800 を超えると、ターゲット内部で熱応力を緩和することができず、使用頻度が低い段階 (例えば Si ターゲットの厚みに対するエロージョン深さが $1/4$ に満たない段階) で割れ等が生じてしまう。一方、Si ターゲットのビッカース硬さが Hv300 未満であると、例えばターゲット形状に加工する際に割れや欠け等が生じやすくなる。

【0 0 2 4】

Si 焼結材等からなるスパッタリングターゲットの硬度は、ビッカース硬さで Hv400~600 の範囲であることがより好ましい。さらに、スパッタリングターゲットの硬度の均一性を高めることも重要であり、このためにターゲット全体としての硬度 (ビッカース硬さ) のバラツキは30%以内とすることが好ましい。ビッカース硬さのバラツキが大きいと、Si ターゲット内部の熱応力が不均一になりやすく、これによってターゲットに割れ等が生じやすくなる。Si ターゲット全体としてのビッカース硬さのバラツキは10%以内であることがより好ましい。

【0 0 2 5】

なお、Si ターゲットの硬度 (ビッカース硬さ) およびそのバラツキは、以下のようにして求めた値を示すものとする。例えばターゲットが円盤状の場合、前述したピーク強度

比と同様に17個所からそれぞれ試験片を採取し、これら17個の試験片のビッカース硬さを測定し、これらの測定値の平均値をSiターゲットのビッカース硬さとする。また、ビッカース硬さのバラツキは、各試験片のビッカース硬さ（各測定値）の最大値と最小値から、 $\left[\frac{\text{最大値} - \text{最小値}}{\text{最大値} + \text{最小値}} \right] \times 100 (\%)$ の式に基づいて求めるものとする。試験片のビッカース硬さは、各試験片の表面を鏡面研磨（例えば#1000まで研磨+バフ研磨）し、この鏡面に対してビッカース圧痕試験機（島津製HNV200）を用いて荷重200g（荷重負荷時間10sec）を負荷して測定する。

【0026】

スパッタリングターゲットを構成するSi材には、反射防止膜（低屈折率膜）等の使用用途を考慮して、例えば純度が99%以上のSi材を使用することが好ましい。ここで言う純度とはSi以外の不純物元素、例えばFe、Ni、Cr、Al、Cu、Na、K等の元素の各含有量（質量%）の合計量を100%から引いた値を示すものであり、これら不純物元素の含有量が1質量%以下、すなわちSiの純度が99%以上であることが好ましい。さらには、ターゲット中の不純物元素量が0.5質量%以下、すなわちSiの純度が99.5%以上であることがより好ましい。

【0027】

実用的には、ターゲット中の不純物元素量が0.01~1質量%（Nbの純度が99~99.99%）の範囲のSi材を用いることが好ましい。なお、不純物としてFe、Ni、Cr、Al、Cu、Na、Kを挙げたのは、これら元素はSi原料粉末や製造工程中に不可避免的に含まれるもの、あるいは反射防止膜中に含まれると悪影響を与える元素であるからである。言い換えれば、これら不純物元素以外の不純物は、原料や工程中に不可避免的に含まれる量が極少量であるため、実用的には無視できるものである。また、測定方法はICP分析法等の公知の方法が適用される。

【0028】

上述した実施形態のスパッタリングターゲット（Siターゲット）は、以下のようにして得ることができる。すなわち、まず上述したような純度を有するSi粉末を、所望のターゲット形状に応じた成形型（例えばカーボン型）内に充填する。この際、スパッタ面を無配向状態とするためには、例えば粒径が150 μm 以下の微粉末と粒径が300 μm 以上の粗粉末とを、質量比で70:30~80:20（=Si微粉末:Si粗粉末）の範囲で混合したSi粉末を使用することが好ましい。このようなSi粉末を用いることで、焼結時の配向を抑制することができる。また、ビッカース硬さがHv400~600の範囲のSiターゲットを得るためには、平均粒径が100 μm 以下のSi粉末を使用することが好ましい。

【0029】

成形型内に充填されたSi粉末は焼結温度まで昇温され、例えばホットプレス（HP）により加圧焼結される。この際、スパッタ面の配向を抑制するためには、予め10MPa程度の圧力を付加した状態で加熱することが好ましい。これはSi粉末が有する方位に変化を与えないためである。焼結温度は800~1300℃（さらには800~1100℃）の範囲とすることが好ましく、また保持時間は2時間以上とすることが好ましい。また、焼結工程にHIP処理を適用してもよい。この後、加圧力を取り除いて室温まで冷却するが、冷却速度は30℃/min以下とすることが好ましい。焼結後の冷却速度を30℃/min以下とすることによって、加圧焼結時に生じた結晶方位（特定の結晶方位）を緩和してランダムな状態をより再現性よく得ることができる。

【0030】

上述したような焼結工程を適用して作製したターゲット素材（Si焼結材）を所定の形状に機械加工し、さらに例えばAlやCuからなるバックングプレートと接合することで、目的とするスパッタリングターゲット（Siターゲット）が得られる。バックングプレートとの接合には一般的な拡散接合や溶剤接合を適用することができる。溶剤接合を適用する場合には、公知のIn系やSn系の接合材を介してバックングプレートと接合する。また、拡散接合の温度は600℃以下とすることが好ましい。

【0031】

この実施形態のスパッタリングターゲット（Siターゲット）は、前述したように反射防止膜等の光学薄膜に用いられるSi酸化膜（SiO_x膜）の成膜に好適に使用されるものである。SiO_x膜はSiターゲットを用いて、例えばArとO₂の混合ガス中で反応性スパッタすることにより得られる。また、Siターゲットを用いてSi膜をスパッタ成膜し、これにプラズマ酸化処理を施してSiO_x膜を形成することもできる。このようなSiO_x膜の成膜にあたって、この実施形態のスパッタリングターゲットによれば、膜面内の膜厚バラツキや経時的なバラツキを低減することができるため、高品質のSi酸化膜が再現性よく得られ、さらにはSiターゲットの使用頻度を高めることができる。これらによって、反射防止膜等の光学薄膜の品質や生産性を向上させることが可能となる。

【実施例】

【0032】

次に、本発明の具体的な実施例およびその評価結果について述べる。

【0033】

実施例 1～3

まず、ボロンドープした純度3NのSi粉末を用意し、このSi粉末を粒径150μm以下の微粉末と粒径300μm以上の粗粉末とに分級した。これらSi微粉末とSi粗粉末とを、質量比で70:30（実施例1）、75:25（実施例2）、80:20（実施例3）の割合でそれぞれ混合（ボールミルで2時間）した。各Si粉末をカーボン型内に充填してホットプレス（HP）装置にセットした。10MPaの圧力を初期状態から付加し、Ar雰囲気中にて800℃（実施例1）、900℃（実施例2）、1000℃（実施例3）で3時間保持して焼結した。この後、圧力を取り除いて室温まで10℃/minの速度で冷却した。

【0034】

このようにして得た各ターゲット素材（Si焼結体）の相対密度（アルキメデス法により測定）は、実施例1が75%、実施例2が86%、実施例3が93%であった。これら各ターゲット素材を直径300mm×厚さ5mmの形状に機械加工した後、Cu製バックングプレートにろう付け接合することによって、3種類のSiスパッタリングターゲットを作製した。これらSiターゲットのスパッタ面のX線回折を前述した方法にしたがって実施したところ、スパッタ面の(111)面と(220)面のピーク強度比（ $I_{(111)}/I_{(220)}$ ）は、実施例1が1.5、実施例2が1.8、実施例3が2.1であった。このようなSiターゲットを後述する特性評価に供した。

【0035】

実施例 4～6

ボロンドープした純度3NのSi粉末を用意し、このSi粉末を粒径150μm以下の微粉末と粒径300μm以上の粗粉末とに分級した。これらSi微粉末とSi粗粉末とを質量比で70:30の割合で混合（ボールミルで2時間）した。このようなSi粉末をカプセルに充填して真空封止した後、HIP装置にセットした。初期状態から80MPa（実施例1）、100MPa（実施例2）、120MPa（実施例3）の圧力をそれぞれ付加し、Ar雰囲気中にて700℃×3hr（実施例1）、800℃×5hr（実施例2）、900℃×2.5hr（実施例3）の条件でそれぞれHIP処理（焼結）した。この後、圧力を取り除いて室温まで20℃/minの速度で冷却した。

【0036】

このようにして得た各ターゲット素材（Si焼結体）の相対密度は、実施例4が78%、実施例5が88%、実施例6が94%であった。これら各ターゲット素材を直径300mm×厚さ5mmの形状に機械加工した後、Cu製バックングプレートにろう付け接合することによって、3種類のSiスパッタリングターゲットを作製した。これらSiターゲットのスパッタ面のX線回折を前述した方法にしたがって実施したところ、スパッタ面の(111)面と(220)面のピーク強度比（ $I_{(111)}/I_{(220)}$ ）は、実施例4が1.55、実施例2が1.82、実施例3が2.05であった。このような各Siターゲットを後述する特性評価に供した。

【0037】

比較例 1～3

粒径150μm以下（比較例1）、粒径150～300μm（比較例2）、粒径300μm以上（比較

例3) のボロンドープした純度3NのSi粉末をそれぞれ用意した。これら各Si粉末をカーボン型内に充填してホットプレス装置にセットした。5MPaの圧力を初期状態から付加し、Ar雰囲気中にて900℃の温度でそれぞれ3時間保持して焼結した。この後、圧力を取り除いて室温まで冷却した。

【0038】

このようにして得た各ターゲット素材(Si焼結体)を直径300mm×厚さ5mmの形状に機械加工した後、Cu製バックングプレートにろう付け接合することによって、3種類のSiスパッタリングターゲットを作製した。これらSiターゲットの相対密度は、比較例1が73%、比較例2が82%、比較例3が90%であったが、スパッタ面のピーク強度比($I_{(111)}/I_{(220)}$)は、比較例1が4.2、比較例2が3.9、比較例3が3.8であった。このような各Siターゲットを後述する特性評価に供した。

【0039】

比較例4～6

粒径150 μm 以下(比較例4)、粒径150～300 μm (比較例5)、粒径300 μm 以上(比較例6)のボロンドープした純度3NのSi粉末をそれぞれ用意した。これら各Si粉末をカプセルに充填して真空封止した後、HIP装置にセットした。初期状態から150MPaの圧力をそれぞれ付加し、Ar雰囲気中にて1200℃×3hr(比較例4)、1300℃×5hr(比較例5)、1250℃×2.5hr(比較例6)の条件でそれぞれHIP処理した。この後、圧力を取り除いて室温まで冷却した。

【0040】

このようにして得た各ターゲット素材(Si焼結体)を直径300mm×厚さ5mmの形状に機械加工した後、Cu製バックングプレートにろう付け接合することによって、3種類のSiスパッタリングターゲットを作製した。これらSiターゲットの相対密度は、比較例4が96.5%、比較例5が98%、比較例6が99.5%であり、またスパッタ面のピーク強度比($I_{(111)}/I_{(220)}$)は、比較例4が4.5、比較例5が3.9、比較例6が5.5であった。このような各Siターゲットを後述する特性評価に供した。

【0041】

比較例7

市販の溶解材からなる多結晶Siターゲットを用意した。この多結晶Siターゲットのスパッタ面のピーク強度比($I_{(111)}/I_{(220)}$)は5.5であった。このようなSiターゲットを後述する特性評価に供した。

【0042】

次に、上述した実施例1～6および比較例1～7の各Siスパッタリングターゲットを用いて、スパッタ方式：マグネトロンスパッタ、出力DC：2kW、背圧： 1×10^{-5} Pa、Ar：5Pa、O₂：0.5Pa、スパッタ時間：60minの条件下で、それぞれ8インチのガラス基板上にSi酸化膜(SiO_x膜)を成膜した。このようなSi酸化膜の成膜工程において、積算電力が1kwh、100kwh、500kwhとなった時点のSi酸化膜の面内膜厚分布を測定した。これらの測定結果を表1に示す。なお、Si酸化膜の面内膜厚分布は、ガラス基板の直径に対して端部から5mm間隔で膜厚を測定し、これら各測定値から最大値と最小値を求め、その最大値と最小値から $[(\text{最大値} - \text{最小値}) / (\text{最大値} + \text{最小値})] \times 100 (\%)$ の式に基づいて算出した。

【0043】

【表 1】

	焼結法	Si 原料粉 * (質量比)	Si ターゲット		Si 酸化膜の膜厚分布 (%)		
			相対密度 (%)	(111)/(220) 強度比 (%)	1kWh 後	100kWh 後	500kWh 後
実施例 1	HP	微粉末:粗粉末 =70:30	75	1.5	0.38	0.41	0.40
実施例 2	HP	微粉末:粗粉末 =75:25	86	1.8	0.33	0.35	0.33
実施例 3	HP	微粉末:粗粉末 =80:20	93	2.1	0.36	0.38	0.37
実施例 4	HIP	微粉末:粗粉末 =70:30	78	1.55	0.39	0.39	0.40
実施例 5	HIP	微粉末:粗粉末 =75:25	88	1.82	0.31	0.31	0.32
実施例 6	HIP	微粉末:粗粉末 =80:20	94	2.05	0.42	0.45	0.44
比較例 1	HP	微粉末=100	73	4.2	4.5	4.6	4.6
比較例 2	HP	150~300 μ m =100	82	3.9	4.3	4.3	4.2
比較例 3	HP	粗粉末=100	90	3.8	4.4	4.2	4.1
比較例 4	HIP	微粉末=100	96.5	4.5	4.8	4.8	4.9
比較例 5	HIP	150~300 μ m =100	98	3.9	4.1	3.8	3.8
比較例 6	HIP	粗粉末=100	99.5	4.3	4.8	4.8	4.8
比較例 7	(溶解材)		100	5.5	5.6	5.3	5.5

* : 微粉末 = 粒径 150 μ m 以下、粗粉末 = 粒径 300 μ m 以上。

【0044】

表 1 から明らかなように、実施例 1~6 の各 Si スパッタリングターゲットは、Si 酸化膜の膜面内における膜厚分布のバラツキが小さく、かつそのような膜厚分布の均一性に優れる Si 酸化膜を成膜初期からライフエンド近くまで安定して得られていることが分かる。一方、比較例 1~7 による Si スパッタリングターゲットを用いた場合には、いずれも膜面内における膜厚分布のバラツキが大きい Si 酸化膜しか得られていない。

【0045】

実施例 7~12

まず、粒径が 75~100 μ m のボロンドープした純度 3N の Si 粉末を用意した。この Si 粉末をカーボン型内に充填してホットプレス (HP) 装置にセットし、 1×10^{-3} Pa の真空中にて 800℃ (実施例 7)、900℃ (実施例 8)、1000℃ (実施例 9)、1100℃ (実施例 10)、1200℃ (実施例 11)、1300℃ (実施例 12) でそれぞれ 5 時間保持して焼結した。焼結時の圧力は 25MPa とした。

【0046】

このようにして得た各ターゲット素材 (Si 焼結体) を直径 50mm × 厚さ 5mm の形状に機械加工した後、Cu 製パッキングプレートにろう付け接合することによって、6 種類の Si スパッタリングターゲットを作製した。このような各 Si ターゲットのビッカース硬さとそのバラツキを前述した方法にしたがって測定した。測定結果は表 2 に示す通りである。このような各 Si ターゲットを後述する特性評価に供した。

【0047】

実施例 13

粒径が 250 μ m 以下のボロンドープした純度 3N の Si 粉末を、カーボン型内に充填してホットプレス (HP) 装置にセットし、 1×10^{-3} Pa の真空中にて 1300℃ で 5 時間保持して焼結した。焼結時の圧力は 25MPa とした。このようにして得たターゲット素材 (Si 焼結体) を直径 50mm × 厚さ 5mm の形状に機械加工した後、Cu 製パッキングプレートにろう付け接

合することによって、S i スパッタリングターゲットを作製した。このS i ターゲットのビッカース硬さとそのバラツキは表 2 に示す通りである。このようなS i ターゲットを後述する特性評価に供した。

【0048】

実施例 14～16

粒径が75～100 μ mのボロンドープした純度3NのS i 粉末を、カプセルに充填して真空封止した後にH I P装置にセットし、A r 雰囲気中にて1100℃（実施例 14）、1200℃（実施例 15）、1300℃（実施例 16）の条件でそれぞれH I P処理（焼結）した。H I P処理時の圧力は100MPaとした。このようにして得た各ターゲット素材（S i 焼結体）を直径50mm×厚さ5mmの形状に機械加工した後、C u 製バックングプレートにろう付け接合することによって、3種類のS i スパッタリングターゲットを作製した。各S i ターゲットのビッカース硬さとそのバラツキは表 2 に示す通りである。このような各S i ターゲットを後述する特性評価に供した。

【0049】

実施例 17～19

粒径が250 μ m以下のボロンドープした純度3NのS i 粉末を、カプセルに充填して真空封止した後にH I P装置にセットし、A r 雰囲気中にて1100℃（実施例 17）、1200℃（実施例 18）、1300℃（実施例 19）の条件でそれぞれH I P処理（焼結）した。H I P処理時の圧力は100MPaとした。このようにして得た各ターゲット素材（S i 焼結体）を直径50mm×厚さ5mmの形状に機械加工した後、C u 製バックングプレートにろう付け接合することによって、3種類のS i スパッタリングターゲットを作製した。各S i ターゲットのビッカース硬さとそのバラツキは表 2 に示す通りである。このような各S i ターゲットを後述する特性評価に供した。

【0050】

比較例 8～9

粒径が75～100 μ mのボロンドープした純度3NのS i 粉末を、カーボン型内に充填してホットプレス（H P）装置にセットし、 1×10^{-3} Paの真空中にて500℃（比較例 8）、700℃（比較例 9）でそれぞれ5時間保持して焼結した。焼結時の圧力は25MPaとした。このようにして得た各ターゲット素材（S i 焼結体）をターゲット形状に機械加工したところ、いずれも加工中に割れが生じてターゲットとして使用できなかった。

【0051】

比較例 10～11

市販の溶解材からなる多結晶S i ターゲット（比較例 10）および単結晶S i ターゲット（比較例 11）を用意した。これら溶解材ターゲットのビッカース硬さは、多結晶S i ターゲット（比較例 10）がHv1109、単結晶S i ターゲット（比較例 11）がHv907であった。これらのS i ターゲットを後述する特性評価に供した。

【0052】

次に、上述した実施例 7～19および比較例 10～11の各S i スパッタリングターゲットを用いて、スパッタ方式：マグネトロンスパッタ、出力DC：1kW、スパッタ圧：5Pa、A r：50sccm、O₂：10sccmの条件下で、それぞれガラス基板上にS i 酸化膜（S i O_x膜）を成膜した。このようなS i 酸化膜の成膜工程を連続して行い、S i ターゲットに割れが生じた時点でエロージョン深さを測定した。その測定結果を表 2 に示す。

【0053】

【表 2】

	製造条件			Si ターゲット		最大 エロージョン 深さ(μm)
	焼結法	Si 原料粉の 粒径(μm)	焼結温度	ビッカース硬さ		
				平均値 (Hv)	バラツキ (%)	
実施例 7	HP	75~100	800	342	16	2.4
実施例 8	HP	75~100	900	409	15	2.5
実施例 9	HP	75~100	1000	498	13	2.6
実施例 10	HP	75~100	1100	522	11	2.7
実施例 11	HP	75~100	1200	572	10	2.6
実施例 12	HP	75~100	1300	602	7	2.2
実施例 13	HP	250 以下	1300	580	34	1.7
実施例 14	HIP	75~100	1100	591	9	2.7
実施例 15	HIP	75~100	1200	613	8	2.3
実施例 16	HIP	75~100	1300	730	7	2.2
実施例 17	HIP	250 以下	1100	578	36	1.8
実施例 18	HIP	250 以下	1200	602	34	1.5
実施例 19	HIP	250 以下	1300	708	34	1.6
比較例 8	HP	75~100	500	152	13	—*
比較例 9	HP	75~100	700	234	10	—*
比較例 10	溶解材(多結晶 Si)			1109	39	0.9
比較例 11	溶解材(単結晶 Si)			907	10	1.1

*：加工中に割れ発生。

【0054】

表 2 から明らかなように、比較例 10～11 の各 Si スパッタリングターゲットは割れが比較的早期に生じている（エロージョン深さが浅い）のに対して、実施例 7～19 の各 Si スパッタリングターゲットは使用頻度が高められていることがエロージョン深さから分かる。特に、ビッカース硬さが Hv300～800 の範囲であると共に、ビッカース硬さのバラツキが 30% 以内の Si スパッタリングターゲット（実施例 7～12 および実施例 14～16）は、割れが生じた時点のエロージョン深さが深く、長寿命化が達成されていることが分かる。なお、実施例 7～19 の各 Si スパッタリングターゲットは、いずれも相対密度が 70～95% の範囲の Si 焼結材を使用したものである。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 S i スパッタリングターゲットにおいて、スパッタ膜厚の面内バラツキを低減する。さらに、成膜工程時における S i ターゲットの早期の割れ等を抑制する。

【解決手段】 スパッタ面の結晶面方位を X 線回折法で測定した際の S i の (111) 面のピーク強度 ($I_{(111)}$) と (220) 面のピーク強度 ($I_{(220)}$) の比率 ($I_{(111)}/I_{(220)}$) が 1.8 ± 0.3 の範囲の S i スパッタリングターゲットである。さらに、S i スパッタリングターゲットはビッカース硬さで Hv300~800 の範囲の硬度を有する。

【選択図】 なし

【書類名】 出願人名義変更届（一般承継）
【整理番号】 MB-3093
【提出日】 平成16年 9月21日
【あて先】 特許庁長官 殿
【事件の表示】
【出願番号】 特願2003-334899
【承継人】
【識別番号】 303058328
【氏名又は名称】 東芝マテリアル株式会社
【承継人代理人】
【識別番号】 100077849
【弁理士】
【氏名又は名称】 須山 佐一
【電話番号】 03-3254-1039

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 3 3 4 8 9 9
受付番号	5 0 4 0 1 5 9 8 6 0 5
書類名	出願人名義変更届（一般承継）
担当官	鈴木 夏生 6 8 9 0
作成日	平成 1 6 年 1 0 月 2 5 日

< 認定情報・付加情報 >

【承継人】

【識別番号】 303058328

【住所又は居所】 神奈川県横浜市磯子区新杉田町 8 番地

【氏名又は名称】 東芝マテリアル株式会社

【承継人代理人】 申請人

【識別番号】 100077849

【住所又は居所】 東京都千代田区神田多町 2 丁目 1 番地 神田東山ビル

【氏名又は名称】 須山 佐一

【書類名】 出願人名義変更届
【整理番号】 MB-3093
【提出日】 平成16年 9月21日
【あて先】 特許庁長官 殿
【事件の表示】
 【出願番号】 特願2003-334899
【承継人】
 【識別番号】 000003078
 【氏名又は名称】 株式会社 東芝
【承継人代理人】
 【識別番号】 100077849
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 須山 佐一
 【電話番号】 03-3254-1039
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 014395
 【納付金額】 4,200円

認定・付加情報

.....
特許出願の番号 特願 2 0 0 3 - 3 3 4 8 9 9
受付番号 5 0 4 0 1 5 9 8 6 4 5
書類名 出願人名義変更届
担当官 鈴木 夏生 6 8 9 0
作成日 平成 1 6 年 1 0 月 2 5 日

< 認定情報・付加情報 >

【承継人】

【識別番号】 000003078
【住所又は居所】 東京都港区芝浦一丁目 1 番 1 号
【氏名又は名称】 株式会社東芝

【承継人代理人】

申請人
【識別番号】 100077849
【住所又は居所】 東京都千代田区神田多町 2 丁目 1 番地 神田東山ビル
【氏名又は名称】 須山 佐一

特願 2 0 0 3 - 3 3 4 8 9 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 3 0 7 8]

1. 変更新月日	2 0 0 1 年 7 月 2 日
[変更理由]	住所変更
住 所	東京都港区芝浦一丁目 1 番 1 号
氏 名	株式会社東芝

特願 2 0 0 3 - 3 3 4 8 9 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[3 0 3 0 5 8 3 2 8]

1. 変更新月日

2 0 0 3 年 1 0 月 1 5 日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県横浜市磯子区新杉田町 8 番地

氏 名

東芝マテリアル株式会社